



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Übersetzung der  
eur päischen Patentschrift  
⑯ EP 0951269 B1  
⑯ DE 696 14 578 T 2

⑮ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 61 K 7/021**  
A 61 K 7/02  
A 61 K 7/42

**DE 696 14 578 T 2**

⑯ Deutsches Aktenzeichen: 696 14 578.2  
⑯ PCT-Aktenzeichen: PCT/US96/20215  
⑯ Europäisches Aktenzeichen: 96 944 466.0  
⑯ PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 98/26752  
⑯ PCT-Anmeldetag: 18. 12. 1996  
⑯ Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: 25. 6. 1998  
⑯ Erstveröffentlichung durch das EPA: 27. 10. 1999  
⑯ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 16. 8. 2001  
⑯ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 13. 6. 2002

⑯ Patentinhaber:

The Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio,  
US

⑯ Erfinder:

MASUDA, Hisatoshi, Moriyama-shi, Shiga 520-21,  
JP

⑯ Vertreter:

TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR  
Patentanwälte, 81679 München

⑯ Benannte Vertragstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU,  
NL, PT, SE

⑯ STABILES MAKE-UP MIT HOHEM SONNENSCHUTZFAKTO

**DE 696 14 578 T 2**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Stabile Grundierung mit hohem SPF

### Gebiet der Erfindung

Diese Erfindung betrifft Grundierungen mit hohem SPF (Sonnenschutzfaktor) und ein Verfahren zur deren Herstellung.

5

### Hintergrund

Eine der wichtigsten Funktionen von Hautkosmetika ist, das äußerliche, insbesondere das faziale Aussehen zu verbessern. Typischerweise werden Grundierungen verwendet, um Gesichtszüge zu verschönern oder erkennbare Unvollkommenheiten in ihnen zu kaschieren. Da Grundierungen typischerweise vor anderen farbgebenden Kosmetika

- 10 aufgetragen werden, sehen sie eine gleichmäßige Basis hinsichtlich Farbe und Deckvermögen vor, welche das gesamte Aussehen des Make-up's verbessert. Die von den Verbrauchern bei der Wahl einer Grundierung in Betracht gezogenen Eigenschaften gehören zu drei allgemeinen Bereichen; das Aussehen (oder Erscheinungsbild, sowohl nach dem Auftragen als auch nach dem Tragen), das Anfühlen (z.B. die Einfachheit des Auftragens
- 15 und das Anfühlen des "geschminkten" Bereichs) und die Dauerhaftigkeit (Beständigkeit gegenüber Wasser, Öl, Abrieb etc.). Solche Grundierungen sind im allgemeinen in Form von flüssigen, halbflüssigen oder cremeartigen Suspensionen, Emulsionen oder Gelen sowie als gepreßte Puder oder wasserfreie Öl- und Wachszusammensetzungen erhältlich.

In letzter Zeit konzentrierte man sich infolge der Entwicklung von Siliconöl auf

- 20 Grundierungen vom Wasser-in-Öl-Typ.

Eine filmbildende Grundierung in Form einer Wasser-in-Öl-Emulsion, umfassend ein wassertragliches, filmbildendes Polymer und ein plastifizierendes Lösungsmittel in der wässrigen Phase, ist in der PCT-Patentanmeldung Nr. US-96/4302 (Canter, Barford und Hofrichter) offenbart.

- 25 Um die Haut vor Ultraviolettrahlung zu schützen, wird im allgemeinen Titanoxid als ein die Ultraviolettrahlung reflektierendes Mittel verwendet. Jedoch bewirkt Titanoxid mit einer großen Teilchengröße, daß die Haut ein unerwünschtes, stark abgedecktes Aussehen aufweist.

Es ist bekannt, daß Titandioxid mit einer ultrafeinen Teilchengröße beim Erhalt eines Kosmetikums mit einer hinreichenden Abdeckwirkung und einem hohen SPF-Wert sehr wirksam ist. Jedoch, falls ein ultrafeines Titandioxid einfach mit einer Grundierung in Form einer Emulsion vermischt wird, agglomiert das ultrafeine Titandioxid. Als Ergebnis kann nur eine Grundierung mit einer hohen Abdeckwirkung und einem niedrigen SPF-Wert erhalten werden. Auch, wenn eine Grundierung einen hohen Anteil eines ultra-

feinen Titandioxids umfaßt, kann keine ausreichende Verteilbarkeit und kein günstiges Anföhnen während des Auftragens erhalten werden.

Um das vorstehende Problem zu lösen, ist eine Wasserdispersion oder eine Öl-dispersion eines ultrafeinen Titandioxids mit einem Dispergiermittel für Kosmetika auf dem Markt erhältlich. Eine Grundierung, umfassend eine Wasserdispersion oder eine Öl-dispersion eines ultrafeinen Titandioxids, kann eine hinreichende Abdeckwirkung und einen ausreichenden SPF-Wert mit einer minimaler Menge des ultrafeinen Titandioxids erzielen. Unglücklicherweise weisen gegenwärtige Wasser-in-Öl-Grundierungen, umfassend eine Wasserdispersion oder eine Öl-dispersion eines ultrafeinen Titandioxids, gewisse Nachteile auf, einschließlich:

- (1) Eine Wasser-in-Öl-Grundierung, umfassend eine Öl-dispersion eines ultrafeinen Titandioxids, ruft beim Anwender ein Spannungsgefühl hervor. Dieser Spannungsgefühlseindruck ergibt sich daraus, daß sich das ultrafeine Titandioxid außerhalb der Phase der Emulsion befindet, obwohl das ultrafeine Titandioxid stabil in der Öl-phase der Grundierung dispergiert ist.
- (2) Eine Wasser-in-Öl-Grundierung, umfassend eine Wasserdispersion eines ultrafeinen Titandioxids, zerstört nicht nur das Gleichgewicht der stabilen Emulsion, sondern resultiert auch in der Agglomeration des ultrafeinen Titandioxids (obwohl das agglomerierte Titandioxid stabil dispergiert bleibt). Diese Zerstörung und Agglomeration sind auf die Tatsache zurückzuführen, daß die Wasserdispersion eines ultrafeinen Titandioxids ein hydrophiles Dispergiermittel umfaßt. Jedoch ruft die Grundierung, umfassend eine Wasserdispersion eines ultrafeinen Titandioxids, kein Spannungsgefühl hervor.

Das PCT-Patent mit der Veröffentlichungsnummer WO 94/15580 (Veröffentlichungsdatum: 21. Juli 1994/Erfinder: Jorgensen) offenbart eine getönte Öl-in-Wasser-Emulsion, umfassend ein feinverteiltes Pigment, dessen Oberfläche behandelt wurde, und ein Carbonsäurepolymer. Das Japanische Patent mit der Offenlegungsnummer 1-180819 (Veröffentlichungsdatum: 18. Juli 1989/Erfinder: Kawai, Mouri und Okuda) offenbart ein Kosmetikum, umfassend eine Wasserdispersion eines ultrafeinen Titandioxids mit einem engen, spezifischen Teilchengrößenbereich und eine wasserlösliche, hochmolekulare Substanz. Yasuhiro Ohara und Shu Sakuyama, Fragrance Journal, Bd. 12 (1993), Seite 14-16, offenbaren, daß ein wasserlösliches Polymer zur Stabilisierung von Dispersionen verwendet werden kann.

WO 96/33689 offenbart Wasser-in-Öl-Emulsionen mit Titandioxid und einem nichtionischen Tensid ohne spezifische Konzentrationen oder Bereiche hiervon.

Eine Grundierung in Form einer Wasser-in-Öl-Emulsion, umfassend eine Wasserdispersion eines ultrafeinen Titandioxids, zerstört jedoch immer noch das Gleichgewicht der stabilen Emulsion und agglomiert das ultrafeine Titandioxid. Folglich besteht ein Bedarf an einer Grundierung in Form einer stabilen Wasser-in-Öl-Emulsion, umfassend eine Wasserdispersion eines ultrafeinen Titandioxids, enthaltend ein Disper-

giermittel, welches das Gleichgewicht der stabilen Emulsion nicht zerstört und das ultrafeine Titandioxid nicht agglomiert.

#### Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Grundierung in Form einer stabilen Wasser-in-Öl-Emulsion, wobei die wäßrige innere Phase umfaßt: a) etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% der Grundierung eines wasserlöslichen oder -dispergierbaren Polymeren; b) etwa 0,5 bis etwa 30 Gew.-% der Grundierung eines plastifizierenden Lösungsmittels; und c) etwa 1 bis etwa 30 Gew.-% der Grundierung einer ultrafeinen Titandioxid-Wasser-Dispersion. Die Wasserdispersion umfaßt etwa 0,2 bis etwa 18 Gew.-% der Grundierung eines ultrafeinen Titandioxids und etwa 0,002 bis etwa 7,2 Gew.-% der Grundierung eines nichtionischen Tensids.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Grundierung in Form einer stabilen Wasser-in-Öl-Emulsion, umfassend die Schritte: a) Vermischen öllöslicher Komponenten, um eine Ölmischung zu erhalten; b) Vermischen wasserlöslicher Komponenten und eines wasserlöslichen oder -dispergierbaren Polymeren, um eine wäßrige Mischung zu erhalten; c) Vermischen der wäßrigen Mischung und der Ölmischung miteinander, um eine Emulsion zu erhalten; und d) Vermischen der Emulsion und einer ultrafeinen Titandioxid-Wasser-Dispersion miteinander, wobei die Wasserdispersion ein ultrafeines Titandioxid und ein nichtionisches Tensid umfaßt.

20

#### Ausführliche Beschreibung

Alle hier angegebenen Mengen sind "Gewichtsprozente", sofern nicht anders spezifisch angegeben.

So wie nachstehend verwendet, bezieht sich der Begriff "Grundierung" auf ein flüssiges oder halbflüssiges Hautkosmetikum, welches Lotionen, Cremes, Gele, Pasten und ähnliches einschließt, aber nicht darauf begrenzt ist. Typischerweise wird die Grundierung über einen großen Bereich der Haut, wie über das Gesicht, verwendet, um ein bestimmtes Aussehen vorzusehen. Eine solche Zusammensetzung liegt typischerweise in Form einer Wasser-in-Öl-Emulsion vor.

Die erfindungsgemäße Grundierung umfaßt ein wasserlösliches oder -dispergierbares Polymer, ein plastifizierendes Lösungsmittel und eine ultrafeine Titandioxid-Wasser-Dispersion in der wäßrigen (inneren) Phase der Emulsion. Dies minimiert den unerwünschten klebrigen Eindruck, welcher für Polymere auf den Händen und Fingern des Verbrauchers während des Auftragens des Kosmetikums charakteristisch ist. Dies minimiert auch das mit dem ultrafeinen Titandioxid verbundene Spannungsgefühl. Die Kombination aus Polymer und Lösungsmittel der wäßrigen Phase wird so gewählt, daß eine geeignete Verdampfungsrate und Polymersolvatisierung vorgesehen wird, um die Verarbeitbarkeit der Grundierung zu verlängern und das wahrnehmbare Einsetzen einer Klebrigkeit zu verzögern, bis das Auftragen beendet ist.

Vorzugsweise liegt ein Pigment, welches von dem ultrafeinen Titandioxid verschieden ist, in der Ölphase einer Wasser-in-Öl-Emulsion vor, um eine gleichmäßige Abdeckung während des ersten Auftragens der Grundierung vorzusehen.

Eine solche Grundierung erfüllt die Anforderungen einer Grundierung in Form  
5 einer stabilen Wasser-in-Öl-Emulsion, umfassend eine Wasserdispersion eines ultrafeinen Titandioxids, welches das Gleichgewicht der stabilen Emulsion nicht zerstört und das ultrafeine Titandioxid nicht agglomiert.

Ein anderer möglicher Vorteil der erfindungsgemäßen Grundierung ist ein verbesselter SPF-Wert.

10 Weitere mögliche Vorteile der erfindungsgemäßen Grundierung sind (i) ein günstiges Anfühlen und Aussehen während des Auftragens; (ii) ausgezeichnete Trage- und Aussehensvorteile nach dem Auftragen; (iii) ein elastisches, leichtes Anfühlen, das anderen Grundierungen ähnlich ist; und (iv) die einfache Entfernung mit Seife und Wasser.

#### A. Emulsion

15 Dem Fachmann ist gut bekannt, daß eine Wasser-in-Öl-Emulsion ein hydrophiles oder wäßriges Material dispergiert in einem hydrophoben oder "öl"-ähnlichen Material aufweist. Folglich ist die innere oder dispergierte Phase wäßrig oder "wasser"-ähnlicher Natur und wird als die "wäßrige Phase" bezeichnet. Die äußere oder kontinuierliche Phase ist hydrophob und wird als die "Ölphase" bezeichnet.

20 Die wäßrige Phase der Emulsion umfaßt ein wasserlösliches oder -dispergierbares Polymer, ein plastifizierendes Lösungsmittel, wasserlösliche Additive, wie ein Feuchthaltemittel, einen Elektrolyten und Wasser. Vorzugsweise kann das Wasser bis zu etwa 60 Gew.-% der Grundierung ausmachen. Vorzugsweise liegt das Wasser in einer Menge von etwa 10 bis etwa 50 Gew.-% der Grundierung vor.

25 Die Öl (äußere)-Phase kann verzweigte Paraffine, Kohlenwasserstoffe, Ester, Ether, Silicone und ähnliches umfassen. Vorzugsweise besteht die Ölphase aus einem flüchtigen Material und enthält keine "Öle", wie im C.T.F.A. (The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association) Cosmetic Ingredient Handbook, 3. Auflage, Cosmetic and Fragrance Assn., Inc., Washington D.C. (1982), hier unter Bezugnahme eingeschlossen,  
30 definiert ist. Stärker bevorzugt umfaßt die Ölphase Silicone; stärker bevorzugt bestehen bis zu etwa 90% der Ölphase aus flüchtigen Siliconen, nichtflüchtigen Siliconen und Mischungen hiervon. Noch stärker bevorzugt sind diese Silicone gewählt aus Cyclo-methiconen und Dimethiconen und Mischungen hiervon. Diese Materialien sind auf dem Fachgebiet bekannt und überwiegend im Handel erhältlich. So kann eine der am meisten bevorzugten Ölphasen als eine "Silicon"-Phase angesehen und folglich als eine "Silicon"-Phase definiert werden, und somit ist die Grundierung als eine "Wasser-in-Silicon"-Emulsion definiert.

In der Ausführungsform einer "Wasser-in-Silicon"-Emulsion wird ein Silicon in der Ölphase verwendet, und das Silicon kann ein oder mehrere flüchtige Silicone, nicht-

flüchtige Silicone und Mischungen aus flüchtigen Siliconen und nichtflüchtigen Siliconen umfassen. Das Silicon liegt in einer Menge von etwa 1 bis etwa 50 Gew.-% der Grundierung vor. Geeignete flüchtige Silicone schließen cyclische und lineare, flüchtige Polyorganosiloxane ein (so wie hier verwendet, bezieht sich "flüchtig" auf solche Materialien,

5 die einen meßbaren Dampfdruck bei Umgebungsbedingungen aufweisen). Eine Beschreibung verschiedener flüchtiger Silicone findet man bei Todd et al., "Volatile Silicone Fluids for Cosmetics", Cosmetics and Toiletries 91 (1976), 27-32. Bevorzugte flüchtige Silicone können cyclische und lineare Polydimethylsiloxane einschließen.

Bevorzugte flüchtige, lineare Silicone weisen im allgemeinen eine Viskosität  
10 von weniger als etwa 5 centistokes bei 25°C auf, während bevorzugte flüchtige, cyclische Silicone typischerweise eine Viskosität von weniger als etwa 10 centistokes aufweisen. Einige Beispiele flüchtiger Silicone, welche erfundungsgemäß verwendbar sind, schließen die Silicone 344, 345, 244, 245 und 200 von Dow Corning (hergestellt von der Dow Corning Corporation); Silicon 7207 und Silicon 7158 (hergestellt von der Union Carbide Corporation); SF1202 (hergestellt von General Electric); Siloxan 5223 (erhältlich von Wacker Silicones); und ähnliche ein. Natürlich sind auf dem Fachgebiet andere erhältlich bzw. bekannt.

Geeignete nichtflüchtige Silicone weisen vorzugsweise eine durchschnittliche Viskosität von etwa 10 bis etwa 2.000.000 centistokes bei 25°C, stärker bevorzugt etwa 10  
20 bis etwa 50.000 centistokes, auch stärker bevorzugt etwa 50 bis etwa 5.000 centistokes auf. Natürlich können auch nichtflüchtige Silicon-Konditionierungsmittel mit einer höheren Viskosität verwendet werden. Geeignete nichtflüchtige Siliconfluids schließen zum Beispiel Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyalkylarylsiloxane, Polysiloxane mit aminofunktionellen Substitutionen, Polyethersiloxan-Copolymere und Mischungen hier-  
25 von ein. Bevorzugte nichtflüchtige Siloxanfluids, die verwendet werden können, schließen zum Beispiel Polydimethylsiloxane, Polymethylphenylsiloxane, Polyalkylsiloxane und Polyethersiloxan-Copolymere und ähnliche ein. Diese Siloxane sind zum Beispiel von Dow Corning als die Dow Corning 200-Reihe, Dow Corning DC-1248, Dow Corning DC-593, 556-Fluid kosmetischer Qualität oder Dow Corning 2502, oder von der General  
30 Electric Company als SF-1075-Methylphenylfluid, SF1202 und ähnliches erhältlich. Referenzen, welche geeignete Siliconfluids offenbaren, schließen das US-Patent 2,826,551 (Veröffentlichungsdatum: 11. März 1958/Erfinder: Geen); US-Patent 3,964,500 (Veröffentlichungsdatum: 22. Juni 1976/Erfinder: Drakoff); US-Patent 4,364,837 (Veröffentlichungsdatum: 21. Dezember 1982/Erfinder: Pader), hier unter Bezugnahme eingeschlossen, ein. Außerdem stellt "Silicone Compounds", vertrieben von Petrarch Systems Inc., 1984, eine umfassende (obwohl nicht ausschließliche) Liste geeigneter Siliconfluids bereit. Andere geeignete und bevorzugte Silicone sind in US-Patent 5,143,722 (Veröffentlichungsdatum: 1. September 1992/Erfinder: Hollenberg, Lombardi und Tietjen), hier unter Bezugnahme eingeschlossen, offenbart.

Die Ölphase kann zusätzlich öllösliche Komponenten, wie Emulgiermittel, Färbermittel oder Pigmente, Weichmacher, Duftstoffe, Wachse, Stabilisatoren, Dispergiermittel und ähnliche, umfassen.

#### B. Wasserlösliches oder -dispergierbares Polymer

5 Das in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Form einer Grundierung verwendete wasserlösliche oder -dispergierbare Polymer ist mit der wäßrigen Phase der Emulsion verträglich und wird in die innere Phase der Wasser-in-Öl-Emulsion, anstatt in eine einfache Lösung oder in eine Öl-in-Wasser-Emulsion eingebracht. Das Polymer kann wasserdispergierbar oder wasserlöslich sein, aber ist kein vernetztes oder wasserquell-  
10 barer Polymer. Das Polymer kann einen dünnen, elastomeren Film bilden, der physikalisch an der Haut anhaftet oder mit dieser in Wechselwirkung tritt. Der gebildete Polymer-film muß auch mit Wasser entfernt werden, d.h. er ist mit Wasser und Seife leicht entfernbar. Vorzugsweise werden Polymere verwendet, die kein klebriges Gefühl verleihen.

Das wasserlösliche oder -dispergierbare Polymer wird in der wäßrigen Phase der  
15 Emulsion zubereitet. Das Polymer wird so gewählt, daß eine fertige Grundierung bereit-  
gestellt wird, welche vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur (Tg) von etwa Raum-  
temperatur bis etwa Körpertemperatur aufweist. "Glasübergangstemperatur" oder "Tg"  
bezieht sich auf die Temperatur, bei der das Polymer in Abwesenheit von Weichmachern  
weicht wird oder von spröde in plastisch übergeht. Dadurch wird für ein elastisches  
20 Polymer während des Auftragens und Tragens gesorgt. Wenn die Tg zu hoch ist, kann die  
Grundierung schwer aufzutragen sein und kann abblättern. Falls sie zu niedrig ist, ist die  
Grundierung weniger anhaftend (und möglicherweise kohäsiver) und neigt dazu, sich  
beim Auftragen "zusammenzuballen".

Natürlich kann die Tg des Polymers selbst variieren. Zum Beispiel wird  
25 erwartet, daß Polymere mit einer Tg von bis zu etwa 60°C oder höher verwendbar sind,  
vorausgesetzt, daß die fertige Zubereitung die geeignete Tg aufweist. Zum Beispiel nimmt  
man an, daß Polyvinylpyrrolidon eine Tg von mehr als 90°C aufweist, aber erfindungs-  
gemäß verwendbar ist. Typische erfindungsgemäß verwendete Polymere sind thermo-  
plastische, anstatt durch Wärme härtbare Materialien.

30 Außerdem sollte das Polymer so gewählt werden, daß eine wäßrige Phase vor-  
gesehen wird, welche flüssig genug ist, damit sie verarbeitet und zweckentsprechend in  
die fertige Zusammensetzung in Form einer Emulsion als die dispergierte oder innere  
Phase eingebracht werden kann. Gelierte und sehr viskose Lösungen können verwendet  
werden, aber können die Einfachheit des Einbringens oder die endgültige Viskosität  
35 beeinflussen. So wird bevorzugt, Polymere auszuwählen, welche in Anteilen zugegeben  
werden können, um Filmbildungs- und größere Vorteile zu erzielen, während die Ver-  
arbeitbarkeit der fertigen wäßrigen Phase aufrechterhalten wird.

Beispiele bevorzugter Polymere, die annehmbare Tg-Werte, Hautanhaltungs-  
eigenschaften und Viskositäten aufweisen, schließen Sulfopolyesterharze, wie AQ-Sulfo-

polyesterharze, z.B. AQ29D, AQ35S, AQ38D, AQ38S, AQ48S und AQ55S (erhältlich von Eastman Chemicals); Vinex-Harze (Polyvinylacetat/Polyvinylalkohol-Harze), wie Vinex 2034, Vinex 2144 und Vinex 2019 (erhältlich von Air Products); Dermacryl-Acrylharze (wasserdispergierbare Acrylharze/erhältlich von National Starch); Polyvinylpyrrolidone (PVP), einschließlich Luviskol K17, K30 und K90 (erhältlich von BASF); wasserlösliche Copolymeren von PVP, einschließlich PVP/Polyvinylalkohol-Copolymer, PVP/VA S-630 und W-735, und PVP/Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymeren, wie Copolymer 845 und Copolymer 937, erhältlich von ISP; und ähnliche ein. Ein bevorzugtes Polymer ist PVP.

10 Falls die Polymeren in Anteilen von mehr als 10% vorliegen, führt dies zu einem unerwünschten Grad der Klebrigkeits. Falls die Polymeren in Anteilen von weniger als 0,1% vorliegen, kann die Grundierung nicht stabil genug sein.

Typischerweise liegt das Polymer in Anteilen von etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% der Grundierung vor. Stärker bevorzugt beträgt der Polymeranteil etwa 0,5 bis etwa 8 Gew.-% der Grundierung.

Um einen dünnen, elastomeren Film zu bilden, beträgt der Polymeranteil mindestens etwa 0,5 Gew.-% der Grundierung.

Unter Verwendung der oben definierten Parameter und in Abhängigkeit von der Wahl des Polymers kann der bevorzugte Anteil des Polymers variieren. Zum Beispiel,

20 wenn PVP als das filmbildende Polymer verwendet wird, ist ein noch stärker bevorzugter Anteil etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-%. Als ein anderes Beispiel, falls der Sulfopolyester AQ38S verwendet wird, beträgt der noch stärker bevorzugte Anteil etwa 2 bis etwa 8 Gew.-%.

So wie hier verwendet, bezieht sich der Begriff "Sulfopolyesterharze", "Sulfo-polyesterharz" oder "AQ-Harz" auf ein beliebiges der AQ-Sulfopolyesterharze, wie AQ29D, AQ35S, AQ38D, AQ38S, AQ48S und AQ55S, welche von Eastman Chemicals (Rochester, New York, USA), wie oben beschrieben, erhältlich sind.

So wie hier verwendet, bezieht sich der Begriff "Polyvinylacetat/Polyvinyl-alkohol-Harze" auf solche Polymere, wie sie auf dem Fachgebiet bekannt sind. Auf bevorzugte Beispiele hiervon wird als "Vinex" oder "Vinex-Harze", erhältlich von Air Products, wie Vinex 2034, Vinex 2144 und Vinex 2019, vorstehend beschrieben, verwiesen.

Wasserdispergierbare Acrylharze sind auf dem Fachgebiet bekannt. "Dermacryl" stellt eine bevorzugte Familie solcher wasserdispergierbaren Acrylharze dar, welche von National Starch als Dermacryl LT und dergleichen erhältlich sind.

35 Polyvinylpyrrolidone sind auf dem Fachgebiet bekannt. Ihre Beschreibung, Charakterisierung und Handelsbezeichnungen sind von Barabas E.S. in der Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2. Auflage, Bd. 17, S. 198-257, offenbart.

### C. Plastifizierendes Lösungsmittel

Der Begriff "plastifizierendes Lösungsmittel", so wie hier verwendet, schließt langsam verdampfende, wassermischbare oder -dispersierbare Lösungsmittel ein, die 1) allgemein als sicher bekannt sind (GRAS: "Generally Recognized As Safe"), viele hiervon 5 sind im C.T.F.A. Cosmetic Ingredient Handbook, 3. Auflage, Cosmetic and Fragrance Assn., Inc., Washington D.C. (1982), S. 575-580, hier unter Bezugnahme eingeschlossen, aufgeführt; oder 2) langsam verdampfende Glykole und Glykolether einschließen, einschließlich zum Beispiel Propylenglykol, Butylenglykol, Hexylenglykol, Glycerin, Dipropylenglykol, Dipropylenglykolumethylether (allgemein als DPM bekannt), Propylenglykol-phenylether und Polyethylenglykole (PEGs), wie PEG-4 und PEG-8. Andere Klassen von 10 Lösungsmitteln schließen Propylenkarbonat und Dimethylisosorbit und Mischungen hier- von ein. Stärker bevorzugte Lösungsmittel schließen Propylenglykol, Butylenglykol, Di- propylenglykol, Glycerin und Mischungen hiervon ein.

Falls die Lösungsmittel in Anteilen von mehr als 30% vorliegen, führt dies zu 15 einem unerwünschten Grad der Klebrigkeit. Falls die Lösungsmittel in Anteilen von weniger als 0,5% vorliegen, kann keine ausreichende Löslichkeit, Stabilität, Schwer- flüchtigkeit und ein geeignetes Anfühlen und Aussehen während des Auftragens erwartet werden.

Diese Lösungsmittel liegen in den erfundungsgemäßen Grundierungen vorzugs- 20 weise in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 30%, stärker bevorzugt etwa 5 bis etwa 20% vor. Die Lösungsmittel sind vorzugsweise in einem Verhältnis von Lösungsmittel zu dem Polymer von etwa 10:1 bis 1:1, stärker bevorzugt etwa 8:1 bis 2:1 vertreten. Die genauen Anteile und Verhältnisse können in Abhängigkeit von der erwünschten Solvatisierung, Verdampfungsrate und dergleichen eingestellt werden.

25 Das plastifizierende Lösungsmittel ist so gewählt, daß für ein Wassercölse- vermögen, eine geeignete Löslichkeit im Hinblick auf das Polymer, Schwerflüchtigkeit, Stabilität und natürlich Sicherheit (d.h. keine Toxizität) gesorgt wird. Folglich verwendet die Grundierung sichere Lösungsmittel, welche auf der aufgetragenen Fläche einen gerin- gen oder keinen Eindruck von Klebrigkeit oder Kühlen (üblicherweise infolge des Ver- 30 dampfens) vorsehen. Zum Beispiel werden beliebige der Glykole als verwendbar ange- sehen, einschließlich Polyethylenglykolen. Diese Lösungsmittel können auch dipolare, aprotische Lösungsmittel sein, welche Wasserstoffbrücken und die gleichzeitige Gel- bildung und ähnliches minimieren. Zum Beispiel wären DMSO (Dimethylsulfoxid) und DMF (N,N-Dimethylformamid) annehmbare Lösungsmittel ohne die Sicherheitsprobleme 35 mit Lösungsmitteln.

Typischerweise werden das bevorzugte Polymer und das plastifizierende Lö- 40 sungsmittel so gewählt, daß das Polymer und das plastifizierende Lösungsmittel in der wässrigen Phase der Emulsion vorliegen. Dadurch wird irgendein klebriger Eindruck des Polymers beim Kontakt mit den Händen und Fingern des Verbrauchers während des ersten Auftragens des Kosmetikums vermindert. Typischerweise liegt das Pigment wegen

der Gleichmäßigkeit in der Ölphase vor. Das Lösungsmittel wird im Hinblick auf seine langsame Verdampfungsrate und seine Anwesenheit in der wässrigen Phase und den Solvatisierungseigenschaften ausgewählt. Typischerweise verlängert das Lösungsmittel auch die Verarbeitbarkeit der Grundierung und verzögert ein wahrnehmbares Einsetzen  
 5 der Klebrigkeits so lange wie möglich, vorzugsweise bis zu 2 Minuten.

#### D. Ultrafeine Titandioxid-Wasser-Dispersion

Die ultrafeine Titandioxid-Wasser-Dispersion ist zum Erhalt eines Kosmetikums mit einer hinreichenden Abdeckwirkung und einem hohen SPF-Wert mit einer minimalen Menge des ultrafeinen Titandioxids nützlich.

10 Eine erfindungsgemäß verwendbare ultrafeine Titandioxid-Wasser-Dispersion ist in dem Japanischen Patent mit der Offenlegungsnummer 7-247119 (Veröffentlichungsdatum: 26. September 1995/Erfinder: Okuda, Futamata und Iida) offenbart.

Die ultrafeine Titandioxid-Wasser-Dispersion umfaßt Wasser, ultrafeines Titan-dioxid und ein nichtionisches Tensid als Dispergiermittel.

15 Falls die Grundierung mehr als 30 Gew.-% der Grundierung der ultrafeinen Titandioxid-Wasser-Dispersion umfaßt, kann die Grundierung keine hinreichende Deckkraft und ausreichende Verteilbarkeit aufrechterhalten. Falls die Grundierung weniger als 1 Gew.-% der Grundierung der ultrafeinen Titandioxid-Wasser-Dispersion umfaßt, weist die Grundierung keinen ausreichenden SPF-Wert auf. Die Grundierung umfaßt vorzugsweise die ultrafeine Titandioxid-Wasser-Dispersion in einer Menge von etwa 1 bis etwa 20 30 Gew.-%, stärker bevorzugt etwa 5 bis etwa 10 Gew.-% der Grundierung.

Das ultrafeine Titandioxid weist vorzugsweise eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 10 nm bis etwa 100 nm auf.

Vorzugsweise ist die Teilchenoberfläche des ultrafeinen Titandioxids hydrophob  
 25 behandelt, um die Teilchen hydrophob zu machen, durch ein Mittel, welches die hydrophobe Eigenschaft bereitstellt, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Siloxanen, Silan-Kupplungsmitteln, Titanat-Kupplungsmitteln, Aluminium-Kupplungsmitteln, Fluor-Kupplungsmitteln, höheren Fettsäuren, höheren Alkoholen, Aminen mit mindestens einer Alkylgruppe mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen und Mischungen hiervon. Das die hydrophobe Eigenschaft bereitstellende Mittel liegt in Anteilen von etwa 0,5 bis etwa 8 Gew.-%, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 5 Gew.-% des ultrafeinen Titandioxids vor.

Das ultrafeine Titandioxid wird vorzugsweise bedeckt mit einem Oxid oder Hydroxid eines Metalles, welches gewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Aluminium, Silica, Zirkonium, Titan, Zink und Zinn, bevor der Teilchenoberfläche des ultrafeinen Titandioxids eine hydrophobe Eigenschaft verliehen wird.

Falls die ultrafeine Titandioxid-Wasser-Dispersion mehr als etwa 18 Gew.-% der Grundierung des ultrafeinen Titandioxids umfaßt, agglomiert das ultrafeine Titan-dioxid. Falls die Wasserdispersion weniger als etwa 0,2 Gew.-% der Grundierung des

ultrafeinen Titandioxids umfaßt, wird kein ausreichender SPF-Wert der Grundierung erhalten.

Die ultrafeine Titandioxid-Wasser-Dispersion umfaßt vorzugsweise etwa 0,2 bis etwa 18 Gew.-% der Grundierung (etwa 20 bis etwa 60 Gew.-% der Wasserdispersion)

5 eines ultrafeinen Titandioxids.

Verwendbare nichtionische Tenside schließen Polyglycerinfettsäureester, Propylenglykolfettsäureester, Glycerinfettsäureester, Sorbitanfettsäureester, Zuckerfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitfettsäureester, Polyethylen glykolfettsäureester, Polyoxyethylenglycerinfettsäureester, Polyoxyethylenthizinusöle, gehärtete Polyoxyethylenthizinusöle, Polyoxyethylenalkylether, Polyoxyethylenphytosteroole, Polyoxyethylen/Polyoxypropylene alkylether, Polyoxyethylenalkylphenylether, Polyoxyethylenlanoline, Polyoxyethylenlanolinalkohole, Polyoxyethylenbienenwachsderivate, Polyoxyethylenfettsäureamide, Dimethiconopolyole (Siliconglykol-Co-polymere) und Polyoxyethylenfettsäureester ein. Bevorzugte nichtionische Tenside sind

10 Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Polyoxyethylenalkylether, Dimethiconopolyole, Sorbitanfettsäureester und Zuckerfettsäureester. Stärker bevorzugte nichtionische Tenside sind Dimethiconopolyole und Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

15

Der Anteil des nichtionischen Tensids hängt von der Teilchengröße des Titandioxids, der Art des nichtionischen Tensids, usw. ab. Jedoch, falls die ultrafeine Titandioxid-Wasser-Dispersion mehr als etwa 7,2 Gew.-% der Grundierung des nichtionischen Tensids umfaßt, bewirkt dies, daß sich die Grundierung klebrig anfühlt. Falls die Wasserdispersion weniger als 0,002 Gew.-% der Grundierung des nichtionischen Tensids umfaßt, agglomiert das ultrafeine Titandioxid.

Der Anteil des nichtionischen Tensids beträgt vorzugsweise etwa 0,002 bis etwa

25 7,2 Gew.-% der Grundierung (etwa 1 bis etwa 40 Gew.-% des ultrafeinen Titandioxids).

#### E. Andere Bestandteile

##### a) Pigmente, Färbemittel und Füllstoffe

Es gibt keine besonderen Begrenzungen im Hinblick auf die in der Zusammensetzung in Form einer Grundierungs verwendeten Pigment-, Färbemittel- und Füllstoffpuder. Jedes kann ein deckendes Pigment, anorganisches weißes Pigment, anorganisches gefärbtes Pigment, Perlglanzpigment und ein ähnliches Pigment sein. Spezifische Beispiele sind Talkum, Glimmer, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Magnesiumsilicat, Aluminiummagnesiumsilicat, Silica, Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxidrot, Eisenoxidgelb, Eisenoxidschwarz, Ultramarin, Nylonpuder, Polyethylenpuder, Methacrylatpuder, Polystyrolpuder, Seidenpuder, kristalline Cellulose, Stärke, titaniert Glimmer, titaniert Eisenoxidglimmer, Wismutoxychlorid und ähnliche. Diese Pigmente und Puder können unabhängig voneinander oder in Verbindung miteinander verwendet werden.

Die Pigmente werden typischerweise als Trübungsmittel und Färbemittel verwendet. Sie liegen in einer Konzentration vor, welche ausreichend ist, um für die Zusam-

mensetzung in dem Behälter, in dem die Grundierung verkauft wird, eine annehmbare Farbe vorzusehen und beim Auftragen auf die Haut die erwünschte Deckkraft und Farbe zu übertragen. Diese Pigmente können als behandelte Teilchen oder als Rohpigmente selbst verwendet werden. Typische Pigmentanteile werden im Hinblick auf den speziellen

- 5 Zweck der Grundierung ausgewählt. Zum Beispiel würde man in einer Grundierung für hellhäutige Individuen typischerweise hellere Pigmente und derartige Pigmente in einer geringeren Menge verwenden, während eine Grundierung für dunkelhäutigere Individuen eine dunklere Pigmentierung und/oder stärkere Pigmentierung erfordern könnte. Die Bestimmung dieser Anteile und Pigmentarten liegt innerhalb des Könnens des Fachmanns.
- 10 Es werden Pigmente verwendet, welche allgemein als sicher bekannt sind und im C.T.F.A. Cosmetic Ingredient Handbook, 3. Auflage, Cosmetic and Fragrance Assn., Inc., Washington D.C. (1982), hier unter Bezugnahme eingeschlossen, aufgeführt sind.

Es wird bevorzugt, daß die Pigmente oberflächenbehandelt sind, um eine zusätzliche Farbstabilität und eine einfache Zubereitung vorzusehen. Hydrophob behandelte

- 15 Pigmente werden stärker bevorzugt, da sie leichter in der Ölphase dispergiert werden können. Außerdem kann es nützlich sein, die Pigmente mit einem Material zu behandeln, welches mit der Siliconphase verträglich ist. Besonders nützliche hydrophobe Pigmentbehandlungen zur Verwendung in Wasser-in-Silicon-Emulsionen schließen Polysiloxanbehandlungen, wie die in US-Patent 5,143,722 (Veröffentlichungsdatum: 1. September 1992/Erfinder: Hollenberg, Lombardi und Tietjen), hier unter Bezugnahme eingeschlossen, offenbarten, ein.
- 20 Füllstoffpuder können verwendet werden, um die Dichte, das Anfühlen oder die Dicke der Zusammensetzung zu modifizieren, oder als ein matter Veredelungszusatz, um Hautfehler zu verbergen und den Glanz zu verringern. Solche kosmetisch annehmbaren

- 25 Mittel schließen diejenigen ein, welche im C.T.F.A. Cosmetic Ingredient Handbook, 3. Auflage, Cosmetic and Fragrance Assn., Inc., Washington D.C. (1982), hier unter Bezugnahme eingeschlossen, offenbart sind. Zum Beispiel können kugelförmiges Silica, hydratisiertes Silica, siliconbehandelte Silicakügelchen, Glimmer, Talkum, Polyethylen, Bentonit, Hectorit, Kaolin, Kreide, Kieselgur, Attapulgit und ähnliches verwendet werden.
- 30 Von den Komponenten, welche als ein matter Veredelungszusatz nützlich sind, werden wenig glänzende Pigmente, Talkum, Polyethylen, hydratisiertes Silica, Kaolin, Titan-dioxid, titanierter Glimmer (mit Titandioxid beschichteter Glimmer) und Mischungen hiervon bevorzugt.

#### b) Emulgiermittel

- 35 Der Wert für das Hydrophil-Lipophil-Gleichgewicht des Emulgiermittels (hier als HLB bezeichnet) ist so gewählt, daß eine Wasser-in-Öl-Emulsion vorgesehen wird. Dieser Faktor wird bei Wilkinson und Moore, Harry's Cosmeticology, 7. Auflage (1982), S. 738, und Schick und Fowkes, Surfactant Science Series, Bd. 2, Solvent Properties of Surfactant Solutions, S. 607, hier unter Bezugnahme eingeschlossen, erwähnt. Die HLB-

Werte von Tensid-Emulgiermitteln zur Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen betragen etwa 3-6. Diese Emulgiermittel schließen diejenigen ein, welche im C.T.F.A. Cosmetic Ingredient Handbook, 3. Auflage, Cosmetic and Fragrance Assn., Inc., Washington D.C. (1982), S. 587-592; und Remington's Pharmaceutical Sciences, 15. Auflage (1975),

5 S. 335-337; beide hier unter Bezugnahme eingeschlossen, offenbart sind. Diese Emulgiermittel sind auf dem Fachgebiet bekannt, und Mischungen hiervon können verwendet werden, einschließlich derjenigen in McCutcheon's Emulsifiers & Detergents, Band 1, Nordamerika-Auflage (1994), S. 236-239, hier unter Bezugnahme eingeschlossen.

Besonders nützliche Emulgiermittel für Wasser-in-Silicon-Emulsionen schließen Polydiorganosiloxan/Polyoxyalkylen-Copolymere ein. Solche Polymere sind in US-Patent 4,268,499 (Veröffentlichungsdatum: 19. Mai 1981/Erfinder: Keil), hier unter Bezugnahme eingeschlossen, beschrieben. Geeignete Copolymere sind bekannt, und viele sind im Handel erhältlich. Ein hier bevorzugtes Emulgiermittel ist unter seiner CTFA-Bezeichnung als Dimethiconcopolyl bekannt. Bevorzugte Emulgiermittel sind weiterhin in US-Patent 5,143,722 (Veröffentlichungsdatum: 1. September 1992/Erfinder: Hollenberg, Lombardi und Tietjen), hier unter Bezugnahme eingeschlossen, offenbart. Die Grundierung kann etwa 0,5 bis etwa 10%, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 5%, stärker bevorzugt etwa 1,5 bis etwa 3% eines oder mehrerer Emulgiermittel umfassen.

#### c) Wachse

20 Wahlweise kann die Grundierung ein oder mehrere Wachse enthalten, um die Viskosität, das Anfühlen oder die Stabilität zu beeinflussen. Wachse sind niedrigschmelzende, organische Mischungen oder hochmolekulargewichtige Verbindungen, die bei Raumtemperatur fest sind und im allgemeinen eine ähnliche Zusammensetzung wie Fette und Öle haben, außer daß sie keine Glyceride enthalten. Sie können Kohlenwasserstoffe, Ester von Fettsäuren oder Alkohole sein. Erfindungsgemäß verwendbare Wachse sind gewählt aus der Gruppe, bestehend aus tierischen Wachsen, pflanzlichen Wachsen, Mineralwachsen, natürlichen Wachsen, synthetischen Wachsen, Paraffinwachsen, Ethylenpolymeren, Kohlenwasserstoffen, Siliconwachsen und Mischungen hiervon.

#### d) Feuchthaltemittel

30 Wahlweise können ein oder mehrere Feuchthaltemittel in der Zusammensetzung in Form einer Grundierung verwendet werden. Unter den in der Zusammensetzung in Form einer Grundierung nützlichen Feuchthaltemittel befinden sich so gut bekannte, kosmetisch wirksame Feuchthaltemittel, wie Glycerin, Wasserstoffstärkehydrolysat, Sorbitol, hydrolysierte Seide und ähnliche.

35 Diese Mittel sind im C.T.F.A. Cosmetic Ingredient Handbook, 3. Auflage, Cosmetic and Fragrance Assn., Inc., Washington D.C. (1982), hier unter Bezugnahme eingeschlossen, definiert.

e) Duftstoffe

Zusätzlich ist in der obigen Zusammensetzung in Form einer Grundierung wahlweise ein Duftstoff in einer Konzentration vorhanden, die ausreichend ist, um einen leichten, angenehmen Duft während des Auftragens vorzusehen und/oder um irgend-  
5 welche Gerüche der Zusammensetzung zu maskieren.

f) Konservierungsmittel

In einer Grundierung werden typische Konservierungsmittel, wie die im C.T.F.A. Cosmetic Ingredient Handbook, 3. Auflage, Cosmetic and Fragrance Assn., Inc., Washington D.C. (1982), S. 575-580, hier unter Bezugnahme eingeschlossen, aufge-  
10 führten, verwendet. Die Anteile dieser Konservierungsmittel können vom Fachmann ohne weiteres bestimmt werden. Zum Beispiel betragen bevorzugte Anteile oft weniger als 5% und typischerweise weniger als 1%.

g) Diverse Bestandteile

Andere Materialien können in die Zubereitung eingebracht werden, ohne vom  
15 Schutzmfang oder Geist der Erfindung abzuweichen. Zum Beispiel können Materialien zugegeben werden, um eine zusätzliche Stabilität bei der Lagerungstemperatur vorzu-  
sehen, wie Verdickungsmittel und ähnliche; um ein besseres Anföhnen nach dem Auf-  
tragen vorzusehen, wie Wachse; um eine erhöhte Viskosität vorzusehen; um eine Färbung  
beim Befeuchten vorzusehen; und ähnliches.

20 Wasserdispergierbare und öldispersierbare Tone können nützlich sein, um die erfindungsgemäße Wasser- oder Ölphase einzudicken. Die wasserdispergierbaren Tone umfassen Bentonit und Hectorit, wie Benton EW-LT von Rheox; Magnesiumaluminumsilicat, wie Veegum von Vanderbilt Co.; Attapulgit, wie Attasorb oder Pharamasorb von Engelhard, Inc.; Laponit und Montmorillonit, wie Gelwhite von ECC America; und  
25 Mischungen hiervon. Die öldispersierbaren Tone umfassen Quaternium-18-Bentonit, wie Benton-34 und -38 von Rheox; die Claytone-Reihe von ECC America; Quaternium-18-Hectorit, wie Benton-Gele von Rheox; und Mischungen hiervon. Andere teilchenförmige oder organische Verdickungsmittel können ebenfalls nützlich sein, vorausgesetzt, daß sie die Funktion oder Ästhetik der Grundierung nicht beeinträchtigen.

30 Elektrolyte, wie Natriumchlorid, können nützlich sein, um die Emulsion zu stabilisieren.

Dispergiermittel, wie Esteröl und Fettsäureester, können nützlich sein, um Pigmente zu dispergieren.

35 Eine andere wahlweise Komponente umfaßt ein oder mehrere UV-Absorptionsmittel. UV-Absorptionsmittel, oft als Sonnenschutzmittel beschrieben, können in einer Konzentration im Bereich zwischen etwa 1 bis etwa 12 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung vorliegen.

F. Verfahren zur Herstellung einer Grundierung in Form einer Wasser-in-Öl-Emulsion

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Grundierung in Form einer stabilen Wasser-in-Öl-Emulsion, umfassend die Schritte: a) Vermischen öllöslicher Komponenten, um eine Ölmischung zu erhalten; b) Vermischen eines wasserlöslichen oder -dispergierbaren Polymeren, eines plastifizierenden Lösungsmittels und wasserlöslicher Additive, um eine wässrige Mischung zu erhalten; c) Vermischen der wässrigen Mischung und der Ölmischung miteinander, um eine Emulsion zu erhalten; und d) Vermischen der Emulsion und einer ultrafeinen Titandioxid-Wasser-Dispersion miteinander, wobei die Wasserdispersion ein ultrafeines Titandioxid und ein nichtionisches Tensid umfaßt.

Die öllöslichen Komponenten schließen Silicone, wie flüchtige Silicone und nichtflüchtige Silicone, Emulgiermittel, Färbemittel oder Pigmente, Duftstoffe, Wachse, Dispergiermittel, öllösliche Stabilisatoren, öllösliche Konservierungsmittel und ähnliche ein. Die öllöslichen Komponenten umfassen vorzugsweise ein Silicon, ein Emulgiermittel, ein Färbemittel oder Pigment und ein Dispergiermittel. Falls die Grundierung mehr als etwa 80 Gew.-% der Grundierung der öllöslichen Komponenten umfaßt, bewirkt dies, daß sich die Grundierung klebrig anfühlt. Falls die Grundierung weniger als etwa 20 Gew.-% der Grundierung der öllöslichen Komponenten umfaßt, kann die durch das Verfahren hergestellte Grundierung nicht emulgiert werden. Der Anteil der öllöslichen Komponenten beträgt vorzugsweise etwa 20 bis etwa 80 Gew.-%, stärker bevorzugt etwa 40 bis etwa 70 Gew.-% der Grundierung.

Die wasserlöslichen Additive schließen Feuchthaltemittel, Elektrolyte, Wasser, wasserlösliche Konservierungsmittel und ähnliche ein. Die wasserlöslichen Additive umfassen vorzugsweise ein Feuchthaltemittel, einen Elektrolyten und Wasser. Falls die Grundierung mehr als etwa 75 Gew.-% der Grundierung der wasserlöslichen Additive umfaßt, kann die durch das Verfahren hergestellte Grundierung nicht emulgiert werden. Falls die Grundierung weniger als etwa 10 Gew.-% der Grundierung der wasserlöslichen Additive umfaßt, bewirkt dies, daß sich die Grundierung klebrig anfühlt. Der Anteil der wasserlöslichen Additive beträgt etwa 10 bis etwa 75 Gew.-%, vorzugsweise etwa 15 bis etwa 50 Gew.-% der Grundierung.

Das wasserlösliche oder -dispergierbare Polymer, das plastifizierende Lösungsmittel und die ultrafeine Titandioxid-Wasser-Dispersion, umfassend ein ultrafeines Titandioxid und ein nichtionisches Tensid, sind wie bereits vorstehend beschrieben.

Das Vermischen in den Schritten (a), (b), (c) und (d) kann unter Verwendung eines Homogenmischers und eines Ankerrührwerks während mindestens 30 Minuten durchgeführt werden.

Falls das erfindungsgemäße Verfahren bei einer Temperatur von mehr als 30°C durchgeführt wird, kann die Emulsion in einer Ausführungsform, bei der die Grundierung ein Silicon umfaßt, instabil werden. Falls das erfindungsgemäße Verfahren bei einer Temperatur von weniger als 23°C durchgeführt wird, kann sich die Löslichkeit des Öls

verschlechtern. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren bei einer Temperatur von etwa 23°C bis etwa 30°C, stärker bevorzugt etwa 25°C bis etwa 28°C durchgeführt, falls die Grundierung ein Silicon umfaßt; sonst bei einer Temperatur von etwa 23°C bis etwa 98°C, stärker bevorzugt etwa 25°C bis etwa 95°C.

## 5 G. Beispiele

Die folgenden Beispiele beschreiben und veranschaulichen weiterhin Ausführungsformen innerhalb des Schutzmangts der vorliegenden Erfindung. Die Beispiele werden nur zum Zweck der Veranschaulichung angegeben. Alle Prozentsätze sind auf das Gewicht bezogen.

10 Die Zusammensetzungen der Beispiele der Nummern 1-6 sind in Tabelle 1 als Bsp. 1-6 aufgeführt.

Es wird nicht angenommen, daß die kleine Abweichung in der Ölphase die Eigenschaften der Formeln in diesen Beispielen verändert.

Tabelle 1

Bestandteil	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6
Ölphase						
Emulgiermittel	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.50
Nichtflüchtige Flüssigkeiten	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Flüchtige Silicone	30.50	30.50	30.50	30.5	30.5	50.00
Pigmente und Füllstoffe	15.50	15.50	15.50	15.50	15.50	15.50
Rheologische Additive/ Duftstoffe/Konservierungsm.	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Wässrige Phase						
Deionisiertes Wasser	29.33	26.83	24.33	27.33	14.83	7.08
Filmbildendes Polymer- harz (1)	1.00	1.00	1.00	0.50	1.00	1.00
Methylparaben	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
Propylenglykol	8.00	8.00	8.00	8.00	20.00	8.00
Natriumdehydroacetat	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
Natriumchlorid	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Ultrafeine Titan- dioxid-Wasser- Dispersion(2)	5.00	7.50	10.00	7.50	7.50	7.50
Gesamt	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

15

Ref.	Bestandteil, Bezeichnung	Lieferant
1	PVP K-17	BASF
2	Titandioxid TTW-2	Ishihara Sangyo

Die Zusammensetzungen der Beispiele der Nummern 1-6 (Bsp. 1-6) wurden durch das folgende Verfahren hergestellt: Die Pigmente werden in den Flüssigkeiten der Ölphase unter Verwendung einer Hochleistungsdispergiervorrichtung oder Hochschermühle oder unter Anwendung anderer auf dem Fachgebiet bekannter Verfahren disper-

- 5 giert, um eine einheitliche Farbe und eine wirksame Verwendung des Pigments zu gewährleisten. Die restlichen Bestandteile werden zu der Ölphase zugegeben und einer Scherkraft ausgesetzt, bis sie gut gemischt sind, gegebenenfalls unter Erwärmen, um zu gewährleisten, daß irgendwelche festen Wachse zum Schmelzen gebracht werden. Alle Bestandteile der wässrigen Phase (ausgenommen das Polymer) werden unter Mischen
- 10 vereinigt. Das Polymer wird zu der wässrigen Phase unter Anwendung von Verfahren, welche in der Literatur des Lieferanten beschrieben sind, zugegeben. Beide Phasen werden auf Raumtemperatur gekühlt, und die wässrige Phase wird langsam zu der Ölphase unter Mischen mit einem Rührgerät oder Homogenisator oder unter Anwendung anderer auf dem Fachgebiet bekannter Verfahren zugegeben, um eine Emulsion zu bilden. Nach
- 15 Beendigung der Emulgierung wird die ultrafeine Titandioxid-Wasser-Dispersion zu der Emulsion unter Mischen mit einem Rührgerät oder Homogenisator oder unter Anwendung anderer Verfahren zugegeben. Die endgültigen Eigenschaften der Emulsion, wie die Viskosität, können durch das Ausmaß und die Art des Mischen eingestellt werden, wie für den Fachmann offensichtlich ist.

- 20 20 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen eine verbesserte Stabilität auf, verglichen mit Zusammensetzungen, die kein wasserlösliches oder -dispergiertes Polymer umfassen. Durch die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird ein verbesselter SPF-Wert erhalten, wenn gleich die Zusammensetzungen keinen organischen UV-Absorber enthalten. Die Zusammensetzungen beeinträchtigen nicht die Verteilbarkeit und
- 25 das geeignete Anfühlen und Aussehen während des Auftragens.

- 30 30 Es ist selbstverständlich, daß die hier beschriebenen Beispiele und Ausführungsformen nur veranschaulichenden Zwecken dienen, und daß verschiedene Modifikationen und Veränderungen im Hinblick darauf für den Fachmann naheliegend sind und im Geist und Geltungsbereich dieser Anmeldung und dem Schutzmfang der beigefügten Patentansprüche eingeschlossen sind.

**Patentansprüche**

1. Grundierung in Form einer Wasser-in-Öl-Emulsion, wobei die wäßrige innere Phase umfaßt:
  - a) 0,1 bis 10 Gew.-% der Grundierung eines wasserlöslichen oder -dispergierbaren Polymeren;
  - b) 0,5 bis 30 Gew.-% der Grundierung eines plastifizierenden Lösungsmittels; und
  - c) 1 bis 30 Gew.-% der Grundierung einer ultrafeinen Titandioxid-Wasser-Dispersion, wobei die ultrafeine Titandioxid-Wasser-Dispersion 0,2 bis 18 Gew.-% der Grundierung eines ultrafeinen Titandioxids und 0,002 bis 7,2 Gew.-% der Grundierung eines nichtionischen Tensids umfaßt.
  
2. Grundierung nach Anspruch 1, wobei das nichtionische Tensid aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Polyoxyethylensorbitanfettsäureestern, Polyoxyethylenalkylethern, Dimethiconcopolyolen, Sorbitanfettsäureestern, Zukerfettsäureestern und Mischungen hiervon.
  
3. Grundierung nach Anspruch 1, wobei das nichtionische Tensid aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Dimethiconcopolyolen, Polyoxyethylensorbitanfettsäureestern, und Mischungen hiervon.
  
4. Grundierung nach Anspruchs 1, wobei das plastifizierende Lösungsmittel aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Propylenglycol, Butylenglycol, Di-propylenglycol, Glyzerin und Mischungen hiervon.
  
5. Grundierung nach Anspruch 1, wobei das Polymer aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Sulfopolyesterharzen, wasserdispergierbaren Acrylharzen, Polyvinylacetat/Polyvinylalkohol-Harzen, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylalkohol-Copolymeren und Mischungen hiervon.
  
6. Grundierung nach Anspruch 1, wobei das Polymer in einer Menge von 0,5 bis 8 Gew.-% der Grundierung vorliegt.
  
7. Grundierung nach Anspruch 6, wobei
  - (i) das plastifizierende Lösungsmittel in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-% der Grundierung vorliegt und das Lösungsmittel Propylenglycol ist, und
  - (ii) das Polymer in einer Menge von 0,5 bis 8 Gew.-% der Grundierung vorliegt und das Polymer Polyvinylpyrrolidon ist.

1    8. Grundierung nach Anspruch 6, wobei  
      (i) das ultrafeine Titandioxid eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 10 nm bis etwa 100 nm aufweist, und  
      (ii) die Teilchenoberfläche des ultrafeinen Titandioxids hydrophob behandelt  
5    worden ist, um die Teilchen hydrophob zu machen, durch ein Mittel, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Siloxanen, Silan-Kupplungsmitteln, Titanat-Kupplungsmitteln, Aluminium-Kupplungsmitteln, Fluor-Kupplungsmitteln, höheren Fettsäuren, höheren Alkoholen, Aminen mit mindestens einer Alkylgruppe mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen und Mischungen hiervon.  
10   9. Grundierung nach Anspruch 8, wobei das ultrafeine Titandioxid bedeckt ist durch ein Oxid oder Hydroxid eines Metalls, das aus der Aluminium, Silica, Zirkonium, Titan, Zink und Zinn umfassenden Gruppe gewählt ist.  
15   10. Verfahren zur Herstellung einer stabilen Grundierung in Form einer Wasser-in-Öl-Emulsion, umfassend die Schritte:  
      (a) Vermischen öllöslicher Komponenten, um eine Ölmischung zu erhalten,  
      (b) Vermischen eines wasserlöslichen oder -dispergierbaren Polymeren, eines plastifizierenden Lösungsmittels und wasserlösliche Additive, um eine wäßrige  
20    Mischung zu erhalten,  
      (c) Vermischen der wäßrigen Mischung und der Ölmischung miteinander, um eine Emulsion zu erhalten, und  
      (d) Vermischen der Emulsion und einer ultrafeinen Titandioxid-Wasser-Dispersion miteinander, wobei die ultrafeine Titandioxid-Wasser-Dispersion ein  
25    ultrafeines Titandioxid und ein nichtionisches Tensid umfaßt.  
30    11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die öllöslichen Komponenten ein Silikon, einen Emulgator, ein Färbemittel oder Pigment und ein Dispergiermittel umfassen.  
12. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die wasserlöslichen Additive ein Feuchthaltemittel, einen Elektrolyten und Wasser umfassen.  
35    13. Verfahren nach Anspruch 10, wobei ein Silikon in den öllöslichen Komponenten vorliegt, und sämtliche Schritte bei einer Temperatur von 23°C bis 30°C durchgeführt werden.  
40    14. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das nichtionische Tensid aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Dimethiconcopolyolen und Polyoxyethylen-sorbitanfettsäureestern.  
15. Verfahren nach Anspruch 10, umfassend die Schritte  
      (a) Vermischen von 20 bis 80 Gew.-% der Grundierung an öllöslichen Kompo-

1 nenten, um eine Ölmischung zu erhalten.  
(b) Vermischen von 0,1 bis 10 Gew.-% der Grundierung eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymeren; von 0,5 bis 30 Gew.-% der Grundierung eines plastifizierenden Lösungsmittels; und von 10 bis 75 Gew.-% der  
5 Grundierung wasserlöslicher Additive; um eine wäßrige Mischung zu erhalten,  
(c) Vermischen der wäßrigen Mischung und der Ölmischung miteinander, um eine Emulsion zu erhalten, und  
(d) Vermischen der Emulsion und von 1 bis 30 Gew.-% der Grundierung einer ultrafeinen Titandioxid-Wasser-Dispersion miteinander, wobei die ultrafeine  
10 Titandioxid-Wasser-Dispersion 0,2 bis 18 Gew.-% der Grundierung eines ultrafeinen Titandioxids und 0,002 bis 7,2 Gew.-% der Grundierung eines nichtionischen Tensids umfaßt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die wasserlöslichen Additive ein  
15 Feuchthaltemittel, einen Elektrolyten und Wasser umfassen.

17. Verfahren nach Anspruch 15, wobei das Polymer aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Sulfopolyesterharzen, wasserdispergierbaren Acrylharzen, Polyvinylacetat/Polyvinylalkohol-Harzen, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyrrolidol/Polyvinylalkohol-Copolymeren und Mischungen hiervon.  
20

18. Verfahren nach Anspruch 15, wobei das Polymer in einer Menge von 0,5 bis 8 Gew.-% der Grundierung vorliegt und das Polymer Polyvinylpyrrolidon ist.  
25

19. Verfahren nach Anspruch 15, wobei (i) das ultrafeine Titandioxid eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 10 nm bis etwa 100 nm aufweist, und (ii) die Teilchenoberfläche des ultrafeinen Titandioxids hydrophob behandelt worden ist, um die Teilchen hydrophob zu machen, durch ein Mittel, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Siloxanen, Silan-Kupplungsmitteln, Titanat-Kupplungsmitteln, Aluminium-Kupplungsmitteln, Fluor-Kupplungsmitteln, höheren Fettsäuren, höheren Alkoholen, Aminen mit mindestens einer Alkylgruppe mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen und Mischungen hiervon.  
30

35 20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei das ultrafeine Titandioxid bedeckt ist durch ein Oxid oder Hydroxid eines Metalls, das aus der Aluminium, Silica, Zirkonium, Titan, Zink und Zinn umfassenden Gruppe gewählt ist.